

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BH

(11)Publication number : 09-318594

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl.

G01N 27/41  
G01N 27/26  
G01N 27/419

(21)Application number : 09-045050

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 28.02.1997

(72)Inventor : KATO NOBUHIDE  
INA NORIYUKI

(30)Priority

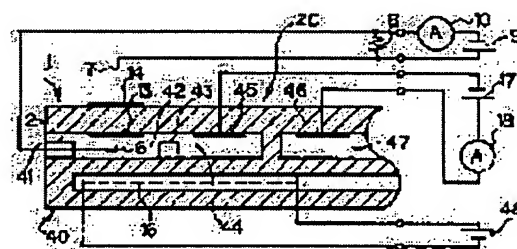
Priority number : 08 67755 Priority date : 25.03.1996 Priority country : JP

(54) GAS SENSOR AND METHOD FOR MEASURING QUANTITY OF SPECIFIC COMPONENT IN GAS TO BE MEASURED

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas sensor in which the sensitivity of individual sensor can be corrected with small number of terminals while enhancing the reliability without increasing the cost, and a method for measuring the quantity of specific component in a gas to be measured.

SOLUTION: A measuring electrode 45 and a reference electrode 46 are arranged on the side where a gas to be measured is introduced while being pumped through a main pump means 1. The electrodes 45, 46 and a solid electrolyte barrier wall 2 constitute a measuring pump means 20 having output terminals connected with a power supply 17 and a current detection means 18. A circuit comprising a power supply 9 and a current detection means 10 is formed between the output terminals 6, 7 of the main pump means 1 and a fixed resistor 8 having resistance corresponding to the sensitivity of the main pump means 1 is connected in parallel between the output terminals 6, 7.



LEGAL STATUS

BEST AVAILABLE COPY

[Date of request for examination] 30.07.2002  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.12.2004  
[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-318594

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/41			C 0 1 N 27/46	3 2 5 N
27/26	3 8 1		27/26	3 8 1 B
27/419			27/46	3 2 7 N

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-45050

(22) 出願日 平成9年(1997)2月28日

(31) 優先権主張番号 特願平8-67755

(32) 優先日 平8(1996)3月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72) 発明者 加藤 伸秀

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

本碍子株式会社内

(72) 発明者 伊奈 紀之

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

本碍子株式会社内

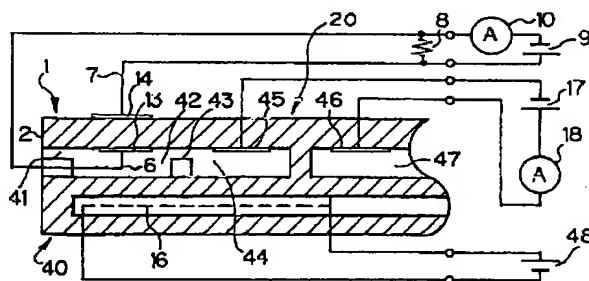
(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 ガスセンサおよび被測定ガス中の特定成分量の測定方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 少ない端子数で個々のセンサの感度補正が可能であり、信頼性が向上し、コストの上昇を招来しないガスセンサと、被測定ガス中の特定成分量の測定方法を提供する。

【解決手段】 主ポンプ手段1にてポンピング処理された被測定ガスが導入される側には測定電極45と基準電極46が設けられ、この電極45、46と固体電解質隔壁2とによって測定用ポンプ手段20が構成され、かつ測定用ポンプ手段20の出力端子間には、電源17及び電流検出手段18を有している。主ポンプ手段1の出力端子6、7間には電源9及び電流検出手段10を有する回路を形成しているとともに、出力端子6、7間に、主ポンプ手段1の感度に対応した抵抗値を持つ固定抵抗8を並列に接続している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 外部空間に接する固体電解質隔壁と、該固体電解質隔壁の内面及び外面に形成された内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極からなる電気化学的ポンプセルを有し、且つ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極と前記外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段を備えてなる、被測定ガス中の特定成分量を検出するガスセンサであって、前記電気化学的ポンプセルに並列に、前記電気化学的ポンプセルの特性値に対応する所定の電気特性値を有するR L C要素を接続したことを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】 外部空間に接する固体電解質隔壁と、該固体電解質隔壁の内面及び外面に形成された内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極からなる電気化学的ポンプセルを有し、且つ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極と前記外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、一方が前記主ポンプ手段にてポンピング処理された被測定ガスが導入される側に設けられた一対の検出電極を有し、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる目的成分の分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号を発生する電気信号変換手段と、を備えた被測定ガス中の特定成分量を検出するガスセンサであって、前記電気化学的ポンプセルあるいは前記電気信号変換手段の出力端子に並列に、前記ガスセンサの電気信号特性に対応した所定の電気特性値を有するR L C要素を接続したことを特徴とするガスセンサ。

【請求項3】 前記電気信号変換手段が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる目的成分の分解あるいは還元により発生する酸素を、前記一対の検出電極間に印加される測定用電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、前記測定用ポンプ手段に生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備し、前記電流検出手段にて検出されたポンプ電流に基づいて、被測定ガス中の特定成分量を測定することを特徴とする請求項2記載のガスセンサ。

【請求項4】 前記電気信号変換手段が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる目的成分の分解あるいは還元により発生する酸素の量と、対照ガス側に設けられた検出電極側の対照ガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する濃度検出手段と、前記濃度検出手段に生じる起電力を検出する電圧検出手段とを具備し、前記電圧検出手段にて検出された起電力に基づいて、被

測定ガス中の特定成分量を測定することを特徴とする請求項2記載のガスセンサ。

【請求項5】 前記R L C要素が、抵抗である請求項1又は2記載のガスセンサ。

【請求項6】 前記R L C要素が、コンデンサ、コンデンサと抵抗の直列回路、及びコンデンサとインダクタの直列回路よりなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項1又は2記載のガスセンサ。

【請求項7】 前記R L C要素が、特定の周波数において極大あるいは極小値を持つ請求項1又は2記載のガスセンサ。

【請求項8】 外部空間に接する固体電解質隔壁と、該固体電解質隔壁の内面及び外面に形成された内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極からなる電気化学的ポンプセルを有するセンサの主ポンプ手段を用いて、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極と前記外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、被測定ガス中の酸素分圧を所定の値に制御することにより、被測定ガス中の特定成分量を測定する方法において、

前記電気化学的ポンプセルに並列に、前記電気化学的ポンプセルの特性値に対応する所定の電気特性値を有するR L C要素を接続するとともに、その両端をセンサ出力端子に接続し、常温において、固体電解質のイオン伝導性を排除した状態における前記R L C要素の電気特性値を測定することにより、前記電気化学的ポンプセルの高温での出力を補正する設定を行い、

この設定に基づいて前記電気化学的ポンプセルの出力を補正することを特徴とする被測定ガス中の特定成分量の測定方法。

【請求項9】 外部空間に接する固体電解質隔壁と、該固体電解質隔壁の内面及び外面に形成された内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極からなる電気化学的ポンプセルを有するセンサの主ポンプ手段を用いて、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極と前記外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理することにより、被測定ガス中の酸素分圧を所定の値に制御し、

一方が前記主ポンプ手段にてポンピング処理された被測定ガスが導入される側に設けられた一対の検出電極を有する電気信号変換手段を用いて、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる目的成分を、分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号に変換し、

前記電気信号変換手段からの電気信号に基づいて被測定ガス中の特定成分量を測定する、被測定ガス中の特定成分量の測定方法であって、

前記電気化学的ポンプセルあるいは前記電気信号変換手段の出力端子に並列に、前記電気信号の特性に対応した

所定の電気特性値を有するRLC要素を接続するとともに、その両端をセンサ出力端子に接続し、常温において、固体電解質のイオン伝導性を排除した状態における前記RLC要素の電気特性値を測定することにより、前記電気信号変換手段の高温での出力を補正する設定を行い、

この設定に基づいて前記電気信号変換手段の出力を補正することを特徴とする被測定ガス中の特定成分量の測定方法。

【請求項10】 前記RLC要素が、抵抗である請求項8又は9記載の測定方法。

【請求項11】 前記RLC要素が、コンデンサ、コンデンサと抵抗の直列回路、及びコンデンサとインダクタの直列回路よりなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項8又は9記載の測定方法。

【請求項12】 前記RLC要素が、特定の周波数において極大あるいは極小値を持つ請求項8又は9記載の測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、被測定ガス中の特定成分量を検出するガスセンサおよび被測定ガス中の特定成分量の測定方法に係わり、特にセンサ間の出力特性のばらつきを、正確に且つ簡単に補正することができるガスセンサおよび測定方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ジルコニア磁器等の固体電解質からなる隔壁に一对の電極を設けた電気化学的ポンプセルを用い、この両電極間に通電した場合の拡散限界電流を測定することにより、被測定ガス中の特定成分、例えば酸素ガス量を測定する方法が知られている。この際、拡散限界電流は、センサ素子の構造、特に電極の微構造やガス拡散抵抗層の気孔率等のバラツキにより変化する為、正確な測定を行う為には、それぞれのセンサ素子の感度に応じた補正をする必要があった。この補正をするに当たっては、分析計などに使用するセンサと異なり、自動車部品としてのセンサにおいては、インターフェース側でセンサ特性の個体バラツキを調整することはできない。そこで、自動車搭載用センサには、何らかの個体バラツキの補正をする手段が必要であった。

【0003】 このような個体バラツキを補正する方法としては、従来、

- 1) 図8に示すように、拡散限界電流を2つの抵抗32, 33を用いて分流し、拡散限界電流を所定の値に調整する方法、
- 2) センサの特性を測定した後にその特性をランク分けし、図7に示すように、各ランクに対応した値の固定抵抗12をコネクタケースに内蔵する方法、などがあった。

【0004】 図8に示す方法は、固体電解質隔壁2

と、その内面及び外面に設けられた一对の電極3, 4と、該電極3上に設けられたガス拡散抵抗層5とからなる電気化学的ポンプセル60の出力端子6, 7間に、電源9と電流検出手段10を有する回路を形成したもので、電気化学的ポンプセル60に流れる拡散限界電流を抵抗32と33で分流して、電流検出手段10に被測定ガス中の特定成分の濃度に比例した電流を流す方法である。また、図7の方法では、固体電解質隔壁2の内面及び外面に設けられた一对の電極3, 4と、該電極3上に設けられたガス拡散抵抗層5とからなる電気化学的ポンプセル60の出力端子6, 7間に、電源9と電流検出手段10を有する回路を形成してなるセンサに対して、その特性を測定した後にその特性をランク分けする。次いで、図7に示すように、各ランクに対応した値の固定抵抗12を内蔵したコネクタケースを電気化学的ポンプセル60に組み合わせ、該固定抵抗12に直列に接続した別の電流検出手段15にて電流を検出する方法である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記した分流抵抗を設けたセンサ、あるいは各ランクに対応した値の固定抵抗を取り付けたセンサにおいては、コネクタの端子数が多くなり、信頼性の低下とコストの上昇をまねくという欠点があった。本発明は、これら従来の補正方法の課題を解決できる補正方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明によれば、外部空間に接する固体電解質隔壁と、該固体電解質隔壁の内面及び外面に形成された内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極からなる電気化学的ポンプセルを有し、且つ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極と前記外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段を備えてなる、被測定ガス中の特定成分量を検出するガスセンサであって、前記電気化学的ポンプセルに並列に、前記電気化学的ポンプセルの特性値に対応する所定の電気特性値を有するRLC要素を接続したことを特徴とするガスセンサが提供される。

【0007】 また、本発明によれば、外部空間に接する固体電解質隔壁と、該固体電解質隔壁の内面及び外面に形成された内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極からなる電気化学的ポンプセルを有し、且つ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極と前記外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、一方が前記主ポンプ手段にてポンピング処理された被測定ガスが導入される側に設けられた一对の検出電極を有し、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる目的成分の分解あるいは還元により発生す

る酸素の量に応じた電気信号を発生する電気信号変換手段と、を備えた被測定ガス中の特定成分量を検出するガスセンサであって、前記電気化学的ポンプセルあるいは前記電気信号変換手段の出力端子に並列に、前記ガスセンサの電気信号特性に対応した所定の電気特性値を有するRLC要素を接続したことを特徴とするガスセンサが提供される。本発明においては、電気信号変換手段は、主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる目的成分の分解あるいは還元により発生する酸素を、一対の検出電極間に印加される測定用電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、この測定用ポンプ手段に生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備したものが好ましく、この場合には、電流検出手段にて検出されたポンプ電流に基づいて被測定ガス中の特定成分量を測定する。また、この電気信号変換手段は、主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる目的成分の分解あるいは還元により発生する酸素の量と、対照ガス側に設けられた検出電極側の対照ガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する濃度検出手段と、この濃度検出手段に生じる起電力を検出する電圧検出手段とを具備したものであってもよく、この場合には、電圧検出手段にて検出された起電力に基づいて被測定ガス中の特定成分量を測定する。

【0008】 更に本発明によれば、外部空間に接する固体電解質隔壁と、該固体電解質隔壁の内面及び外面に形成された内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極からなる電気化学的ポンプセルを有するセンサの主ポンプ手段を用いて、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極と前記外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、被測定ガス中の酸素分圧を所定の値に制御することにより、被測定ガス中の特定成分量を測定する方法において、前記電気化学的ポンプセルに並列に、前記電気化学的ポンプセルの特性値に対応する所定の電気特性値を有するRLC要素を接続するとともに、その両端をセンサ出力端子に接続し、常温において、固体電解質のイオン伝導性を排除した状態における前記RLC要素の電気特性値を測定することにより、前記電気化学的ポンプセルの高温での出力を補正する設定を行い、この設定に基づいて前記電気化学的ポンプセルの出力を補正することを特徴とする被測定ガス中の特定成分量の測定方法が提供される。

【0009】 さらにまた、本発明によれば、外部空間に接する固体電解質隔壁と、該固体電解質隔壁の内面及び外面に形成された内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極からなる電気化学的ポンプセルを有するセンサの主ポンプ手段を用いて、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極と前記外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング

処理することにより、被測定ガス中の酸素分圧を所定の値に制御し、一方が前記主ポンプ手段にてポンピング処理された被測定ガスが導入される側に設けられた一対の検出電極を有する電気信号変換手段を用いて、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる目的成分を、分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号に変換し、前記電気信号変換手段からの電気信号に基づいて被測定ガス中の特定成分量を測定する、被測定ガス中の特定成分量の測定方法であって、前記電気化学的ポンプセルあるいは前記電気信号変換手段の出力端子に並列に、前記電気信号の特性に対応した所定の電気特性値を有するRLC要素を接続するとともに、その両端をセンサ出力端子に接続し、常温において、固体電解質のイオン伝導性を排除した状態における前記RLC要素の電気特性値を測定することにより、前記電気信号変換手段の高温での出力を補正する設定を行い、この設定に基づいて前記電気信号変換手段の出力を補正することを特徴とする被測定ガス中の特定成分量の測定方法が提供される。

【0010】 以上のとおり、本発明は、上記した従来方法2)の改良に関するもので、本発明では、自動車に搭載されているインターフェースは、各ランクに応じた補正値を記憶しており、センサを作動させる前に、センサ側のラベルを読み取り、所定の補正値を選択して、センサ出力を補正することになる。なお、本発明においては、RLC要素が抵抗(R)であることが好ましく、また、RLC要素がコンデンサ(C)、コンデンサ(C)と抵抗(R)の直列回路、またはコンデンサ(C)とインダクタ(L)の直列回路であることが好ましい。さらに、RLC要素として、これらの抵抗、コンデンサ及びインダクタの組み合わせのほか、特定の周波数においてインピーダンス等が極大値あるいは極小値を有する振動子、フィルターなどを用いることもできる。

【0011】

【発明の実施の形態】 図1は本発明の基本的構成の一例を示す回路図であり、ジルコニア磁器等の常温においてイオン伝導性を実質的に示さず、高温においてイオン伝導性を示す固体電解質隔壁2と、その内面及び外面に設けられた一対の電極3、4と、該電極3上に設けられたガス拡散抵抗層5とからなる電気化学的ポンプセル1の出力端子6、7に、該セルの感度に対応した抵抗値を持つ固定抵抗8を並列に接続している。

【0012】 上記のようにセンサ回路を構成した場合、電気化学的ポンプセル1の出力端子6、7に、電源9から所定の電圧(制御電圧)を印加すると、常温では前記セル1のインピーダンスは非常に高いので、セル1には殆ど電流は流れず、主として固定抵抗8のみに電流が流れる。従って、この電流を電流検出手段10で測定すれば、固定抵抗8の抵抗値を読み取ることができる。この抵抗値はそれぞれのセルの感度に対応した値に設定

されているから、その情報をセルに流れる電流検出手段10に記憶せしめ、セルが高温で作動した場合の電流値を次式に基づいて補正することができる。

$$【0013】 I_0 = K_n \cdot (I_n - V/R_n)$$

但し、 $I_0$  はセルの感度補正後の拡散限界電流値、 $K_n$  は各セルの感度に対応した補正係数、 $I_n$  は電流検出手段10に流れる電流値、 $R_n$  は固定抵抗8の抵抗値、 $V$  は電源9の電圧である。なお、電流検出手段10の内部抵抗は無視できる程度に小さいものとする。

【0014】 ここで、図1においては抵抗であるRLC要素の電気特性値が代表する電気化学的ポンプセルの特性値(後述する図3～図5のごとく、電気信号変換手段を有する場合には、センサの電気信号特性)としては、セル(センサ出力)の感度、オフセット値が挙げられる。セル(センサ出力)の感度としては、

①被測定ガス中の特定成分の濃度に対する、ポンプ電流の増加の割合、

②被測定ガス中の特定成分の濃度に対する、起電力の減少の割合、

③被測定ガス中の特定成分の濃度に対する、抵抗の変化の割合、

などがある。また、セル(センサ出力)のオフセット値としては、

①被測定ガス中の特定成分の濃度が0のときに流れる、ポンプ電流の値、

②被測定ガス中の特定成分の濃度が0のときに発生する、起電力の値、

③被測定ガス中の特定成分の濃度が0のときの、抵抗値、

などがある。

【0015】 この結果、図1においては、 $I_0$  は各セルの感度のバラツキを補正した値となり、被測定ガスの組成と極めて良い相関が得られることとなる。なお、固定抵抗8はセンサ素子上にサーメット抵抗として焼き付けても良く、センサーのコネクタケース内に収容しても良い。

【0016】 図2は本発明の他の基本構成の一例を示す回路図であり、図1の基本構成と同様に、固体電解質隔壁2と、その内面及び外面に設けられた一対の電極3、4と、該電極3上に設けられたガス拡散抵抗層5とからなる電気化学的ポンプセル1の出力端子6、7間に電源9及び電流検出手段10を有する回路を形成している。また、ジルコニア磁器等の固体電解質隔壁2の内面及び外面には、さらに一対の電極23、24を設け、該電極23上に設けられたガス拡散層5にて電気化学的ポンプセル21を構成し、その出力端子26、27に、該セル21に隣接する電気化学的ポンプセル1の感度に対応した抵抗値を持つ固定抵抗28をコンデンサ29を介して並列に接続している。

【0017】 上記のようにセンサ回路を構成した場合

には、セル21の出力端子26、27に、交流電源30からコンデンサ31を介して所定の電圧を印加すると、常温ではセル21のインピーダンスは非常に高いので、セル21には殆ど電流は流れず、主として固定抵抗28のみに電流が流れる。従って、この電流を第二の電流検出手段11で測定すれば、固定抵抗28の抵抗値を読み取ることができる。この抵抗値は電気化学的ポンプセル1の感度に対応した値に設定されているから、その情報を第二の電流検出手段11に記憶せしめ、セル21が高温で作動した場合の電流値を次式に基づいて補正することができる。

$$【0018】 I_0 = K_n \times I_n$$

但し、 $I_0$  はセルの感度補正後の拡散限界電流値、 $K_n$  は各セルの感度に対応した補正係数、 $I_n$  は電流検出手段10に流れる電流値である。

【0019】 この方法によれば、電気化学的ポンプセル1の電流検出回路に影響を及ぼすことなく、且つ、電気化学的ポンプセル21が起電力を測定する方式のセルであっても、その起電力に影響を及ぼすことも無く補正することが可能となる。例えば、図2において、電位差(電圧)検出手段35では、電極23、24間の酸素濃度差に応じた起電力が測定されることになり、この起電力を所定の値に制御するように電気化学的ポンプセル1に印加される電圧が調整される。

【0020】

【実施例】 以下、本発明の実施例について、図面を参照しつつ更に詳細に説明する。図3はヒーター部を備えたNOxセンサの主要部の断面と電気回路を示す。図3において、NOxセンサ内には、第一の内部空所42及び第二の内部空所44が、センサ素子先端側に第一の内部空所42が位置するようにして別個に配設されているとともに、それら第一の内部空所42及び第二の内部空所44とは独立した形態において、基準ガス存在空所としての基準ガス導入空間47がセンサ素子の長手方向に延びるように設けられている。また、第一の内部空所42を外部の被測定ガス存在空間に連通せしめる第一の拡散律速部41がセンサ素子先端に設けられているとともに、第一の内部空所42と第二の内部空所44とは、第二の拡散律速部43を介して連通している。

【0021】 固体電解質隔壁2の第一の内部空所42内に露呈する部分には、内側ポンプ電極13が設けられ、該内側ポンプ電極13に対応する固体電解質隔壁2の外面部位には外側ポンプ電極14が設けられており、それら電極13、14と固体電解質隔壁2によって主ポンプ手段(電気化学的ポンプセル)1が構成されている。そして、主ポンプ手段1の出力端子6、7間に電源9及び電流検出手段10を有する回路を形成しているとともに、出力端子6、7間に、該主ポンプ手段1の感度に対応した抵抗値を持つ固定抵抗8を並列に接続している。



【0022】 さらに、固体電解質隔壁2の第二の内部空所44内に露呈する部分には、測定電極45が設けられているとともに、固体電解質隔壁2の基準ガス導入空間47内に露呈する部分には、基準電極46が設けられており、それら測定電極45と基準電極46と固体電解質隔壁2とによって測定用ポンプ手段20が構成されている。そして、測定用ポンプ手段20の出力端子間には、電源17及び電流検出手段18を有する回路が形成されている。なお、NO<sub>x</sub>センサにはヒーター部40が設けられており、固体電解質にて囲まれた形態でヒーター16が埋設され、ヒーター用電源48からの給電によって発熱せしめられるようになっている。

【0023】 このような構成のNO<sub>x</sub>センサにおいては、被測定ガスは第一の拡散律速部41を通過して第一の内部空所42に入り、ここでジルコニア磁器よりなる固体電解質隔壁2の内外面に対向して設けられた一対のポンプ電極13、14に所定の電圧を有する電源9から通電することにより、酸素ガスの拡散限界電流の値が電流検出手段10によって求められる。また、この内部空所42で分解されないNOは第二の拡散律速部43を通過して第二の内部空所44に入り、ここで、電源17により測定電極45及び基準電極46の間に印加される電圧によりNOが分解され、それに伴って放出される酸素を電流検出手段18で求めることにより、NO<sub>x</sub>も測定される。ここで、抵抗8の値を第一の内部空所42における酸素ガスに対する感度、あるいは、第二の内部空所44におけるNO<sub>x</sub>ガスに対する感度に対応する値に設定しておけば、常温において、抵抗8の値を電流検出手段10で測定し、その値に基づいた補正係数により、主ポンプ手段1に流れるポンプ電流値、あるいは測定用ポンプ手段3に流れる電流値を補正することができる。特に、NO<sub>x</sub>濃度を補正する場合には、主ポンプ手段1はNOを分解しないので、抵抗8に流れる電流はNO<sub>x</sub>測定とは無関係であるため、NO<sub>x</sub>感度、あるいはオフセットの補正が精度良く行える。

【0024】 図4は別のNO<sub>x</sub>センサの主要部の断面と電気回路を示す。この実施例では、NO<sub>x</sub>センサ内には、第一の内部空所42のみ設けて第二の内部空所44は配設されておらず、第二の内部空所44の代わりに、ガス拡散抵抗層からなる第二の拡散律速部43を形成し、しかも測定電極45としてNO<sub>x</sub>ガスを分解する触媒活性を有するものを用いたものである。そして、固体電解質隔壁2の第一の内部空所42内に露呈する部分には、内側ポンプ電極13が設けられ、一方、固体電解質隔壁2の基準ガス導入空間47内に露呈する部分には、基準電極を共用する外側ポンプ電極14が設けられており、それら電極13、14と固体電解質隔壁2とによって主ポンプ手段1が構成されている。そして、主ポンプ手段1の出力端子間には電源9を有する回路を形成している。また、第一の内部空所42内に露呈する別の部分

には、NO<sub>x</sub>ガスを分解する触媒活性を有する測定電極45が設けられ、この測定電極45を覆ってガス拡散抵抗層からなる第二の拡散律速部43が形成されているとともに、固体電解質隔壁2の基準ガス導入空間47内に露呈する部分には、外側ポンプ電極と共用する基準電極14が設けられており、それら測定電極45と基準電極14と固体電解質隔壁2とによって測定用ポンプ手段が構成されている。そして、測定用ポンプ手段の出力端子間には、電源17及び電流検出手段10を有する回路が形成されているとともに、該電気化学的センサセルの出力端子間に固定抵抗8が並列に接続されている。

【0025】 このような構成のNO<sub>x</sub>センサでは、被測定ガスは第一の拡散律速部41を通過して第一の内部空所42に入り、ここでジルコニア磁器よりなる固体電解質隔壁2の内外面に対向して設けられた一対の電極13、14に所定の電圧を有する電源9から通電することにより、第一の内部空所42内の酸素をほぼゼロの状態とする。次に、第二の拡散律速部43を通過して触媒活性を持つ測定電極45に到達したNO<sub>x</sub>ガスはここで分解して酸素を放出する。この酸素を電流検出手段10で求めることにより、NO<sub>x</sub>が測定される。ここで、抵抗8の値をNO<sub>x</sub>ガスに対する感度に対応する値に設定しておけば、常温において、抵抗8の値を電流検出手段10で測定し、その値に基づいた補正係数により、NO<sub>x</sub>感度を精度良く補正することができる。

【0026】 図5は拡散限界電流型酸素センサの主要部の断面と電気回路を示す。この実施例においては、固体電解質隔壁2の内部空所52内に露呈する部分には、内側ポンプ電極13が設けられ、該内側ポンプ電極13に対応する固体電解質隔壁2の外側部位には外側ポンプ電極14が設けられており、それら電極13、14と固体電解質隔壁2とによって主ポンプ手段1が構成されている。一方、固体電解質隔壁2の内部空所52内の他の露呈部分には、測定電極53が設けられているとともに、固体電解質隔壁2の基準ガス導入空間47内に露呈する部分には、基準電極54が設けられており、それら測定電極53と基準電極54と固体電解質隔壁2とによって酸素濃淡電池が構成されている。そして、主ポンプ手段1の出力端子間には電源9及び電流検出手段10を有する回路を形成しているとともに、酸素濃淡電池の出力端子間には、交流電源70、及び抵抗56とコンデンサ71の直列回路を接続し、かつ、該酸素濃淡電池の出力端子間に並列に、抵抗68とコンデンサ69の直列回路を接続している。

【0027】 このような構成の酸素センサでは、被測定ガスは拡散律速部51を通過して内部空所52に入り、ここでジルコニア磁器よりなる固体電解質隔壁2の内外面に対向して設けられた一対の電極13、14に所定の電圧を有する電源9から通電することにより、内部空所52内の酸素をほぼゼロの状態とする。内部空所52内



の酸素分圧は電極53, 54と固体電解質2からなる酸素濃淡電池により、基準ガス導入空間47内の酸素分圧との比により定まる起電力として電位差検出手段55により検出され、所定の値に等しくなるように電源9の電圧が制御される。このとき、電流検出手段10に流れる電流が被測定ガス中の酸素濃度に対応する。ここで、抵抗68の値を酸素ガスに対する感度に対応する値に設定しておけば、常温において、抵抗68の値を交流電源70の電圧を抵抗56と抵抗68で分圧した値として電位差(電圧)検出手段55で測定し、その感度をそれぞれのセンサの感度に合わせることができる。但し、コンデンサ69, 71のインピーダンスは充分小さいものとする。

【0028】 図6は主ポンプセル1によって $O_2$ 分圧が調整された被測定ガスの微少な $O_2$ 分圧の変化を更に調整するための補助ポンプセルを備え、起電力にて $NO_x$ 濃度を測定するセンサ素子の主要部の断面と電気回路を示す。この実施例を図3の実施例と比較すると、主ポンプ手段1、ヒーター部40の構成は基本的に同一で、相違する点は補助ポンプ電極80を設けたこと、および $NO_x$ 濃度を検出電極82と基準電極46からなる濃度検出手段90に発生する起電力から検出するところにある。

【0029】 この実施例においては、主ポンプ手段1の出力端子6, 7間に電源9を有する回路を形成していると同時に、出力端子6, 7間に、該濃度検出手段90の感度に対応した抵抗値を持つ固定抵抗8を並列に接続している。

【0030】 固体電解質隔壁2の第二の内部空所44内に露呈する部分には、検出電極82が設けられているとともに、固体電解質隔壁2の基準ガス導入空間47内に露呈する部分には、基準電極46が設けられており、それら検出電極82と基準電極46と固体電解質隔壁2とによって濃度検出手段90が構成されている。また、第二の内部空所44内の別の部分に補助ポンプ電極80を設け、この補助ポンプ電極80と、基準ガス導入空間47内に設けられた基準電極46および固体電解質隔壁2とによって補助ポンプ手段84が構成されている。そして、該濃度検出手段90の出力端子間には電位差検出手段83が設けられ、一方、補助ポンプ手段84の出力端子間には、電源85を有する回路を形成しているとともに、出力端子間に、該濃度検出手段90のオフセット値に対応した抵抗値を持つ固定抵抗88を並列に接続している。

【0031】 このような構成の $NO_x$ センサにおいては、被測定ガスは第一の拡散律速部41を通して第一の内部空所42に入り、ここで固体電解質隔壁2の内外面に対向して設けられた一対のポンプ電極13, 14に所定の電圧を電源9から通電することによって起こる酸素ポンピング作用により、酸素分圧は $NO$ が分解しない所

定の値に制御される。酸素分圧が所定の値に制御された被測定ガスは、第二の拡散律速部43を通して第二の内部空所44に入り、電源85により補助ポンプ電極80及び基準電極46の間に印加される電圧によって、更に低い酸素分圧に調整される。ここで、同じく第二の内部空所44に配設された $NO$ 分解能力のある検出電極82上で $NO$ は分解され、それに伴って発生する酸素を電位差検出手段83で求めることにより、 $NO_x$ 濃度が測定される。

【0032】 そこで、抵抗8の値を濃度検出手段90の感度( $NO_x$ 濃度に対する起電力の減少の割合)、抵抗88の値を濃度検出手段90のオフセット値に対応する値にそれぞれ設定しておけば、常温において、抵抗8の値と抵抗88の値を電流検出手段10および81で測定することにより、そのセンサの最適な補正係数をセンサ作動前に設定することができるので、 $NO_x$ 濃度をより精度良く測定することができる。なお、上記の説明では、電気化学的ポンプセルが2つある素子に、抵抗を2つ配した例を示したが、抵抗は他のRLC要素であってもかまわない。また、ポンプセルの数に応じて、RLC要素の数は自在に変更することができる。

#### 【0033】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば、少ない端子数で個々のセンサの感度補正が可能であり、しかも、信頼性が向上し、コストの上昇を招かないものであり、産業上極めて有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の基本構成の一例を示すセンサ素子の主要部の断面と回路図である。

【図2】 本発明の基本構成の他の一例を示すセンサ素子の主要部の断面と回路図である。

【図3】 本発明の一実施例を示すセンサ素子の主要部の断面と回路図である。

【図4】 本発明の他の実施例を示すセンサ素子の主要部の断面と回路図である。

【図5】 本発明の更に他の実施例を示すセンサ素子の主要部の断面と回路図である。

【図6】 本発明のさらに別の実施例を示すセンサ素子の主要部の断面と電気回路を示す。

【図7】 従来のセンサ素子の構成例を示す断面と回路図である。

【図8】 従来のセンサ素子の他の構成例を示す断面と回路図である。

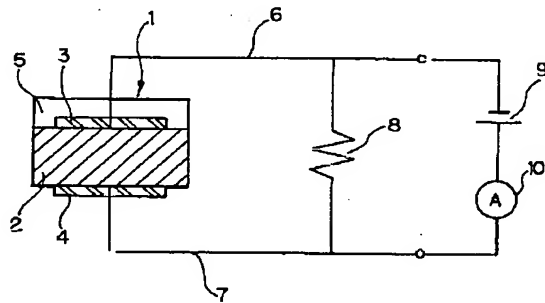
#### 【符号の説明】

1…主ポンプ手段(電気化学的ポンプセル)、2…固体電解質隔壁、3, 4…電極、5…ガス拡散抵抗層、6, 7…出力端子、8, 88…固定抵抗、9…電源、10, 11…電流検出手段、13, 14…電極、16…ヒーター、20…測定用ポンプ手段、21…電気化学的ポンプセル、23, 24…電極、26, 27…出力端子、2

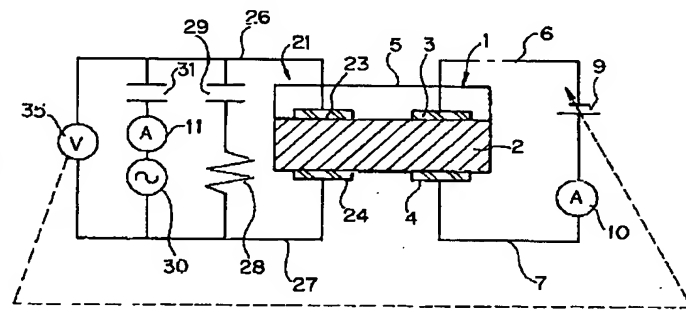
8, 56; 68...固定抵抗、29, 69...コンデンサ、  
30, 70...交流電源、31, 71...コンデンサ、3  
2, 33...抵抗、35...電位差検出手段、40...ヒータ  
部、41...第一の拡散律速部、42...第一の内部空所、  
43...第二の拡散律速部、44...第二の内部空所、4

5, 46...電極、47...基準ガス導入空間、48...ヒータ用電源、51...拡散律速部、52...内部空所、53,  
54...電極、55...電位差検出手段、80...補助ポンプ  
電極、90...濃度検出手段。

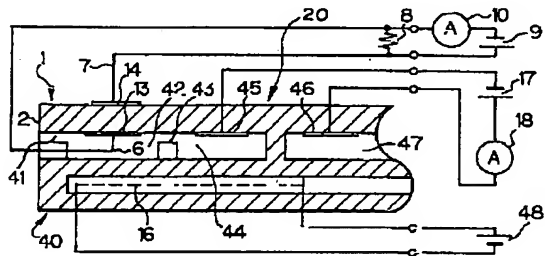
【図1】



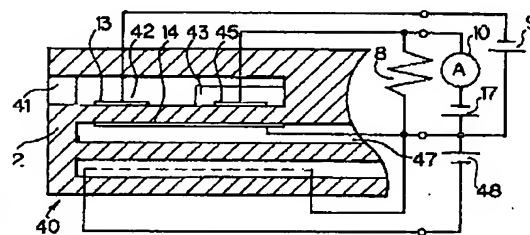
【図2】



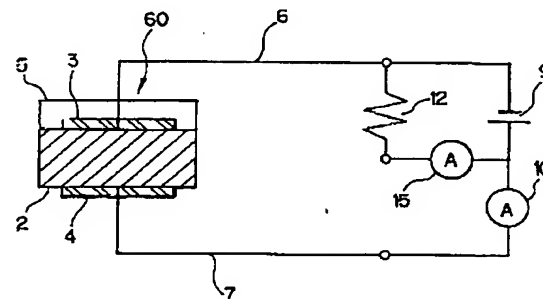
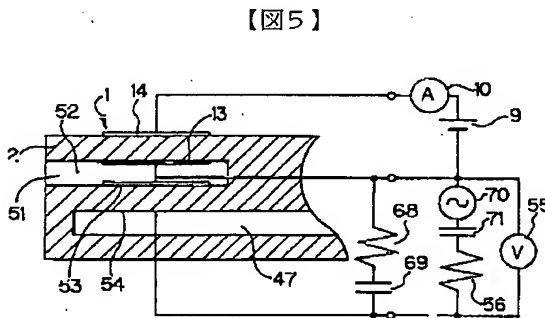
【図3】



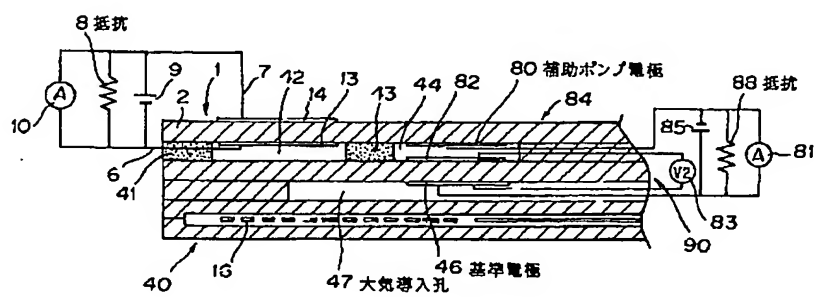
【図4】



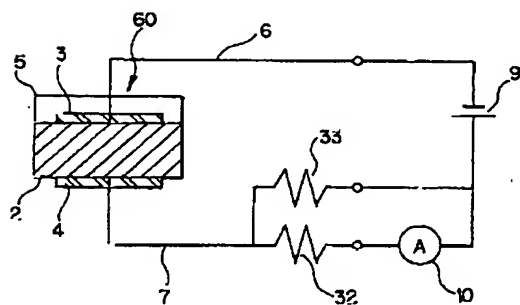
【図7】



【図6】



【図8】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**